

ORPを指標にした生物処理に関する研究 — 有機物・窒素の同時除去への適用 —

深川勝之*、竹内正美*、村上定暲*、中西 弘**

* 宇部工業高等専門学校物質工学科、宇部市常盤台

** 山口大学工学部社会建設工学科、宇部市常盤台

概 要

単一反応槽での有機物・窒素の同時除去は、有機物酸化・硝化・脱窒の各反応を同一系内で進行させるので、その条件設定が容易でない。これらの反応は酸化還元反応であるので、酸化還元電位(ORP)を指標として生物反応を制御すれば、運転管理が容易であると予想される。本研究では生物処理系のORPを論じ、さらにORP制御の有用性を活性汚泥法により実験的に検討した。

混合液のORPを調節して細胞内の生化学反応を直接制御できないが、基質及び代謝産物の系が示すORPがある値に制御することは、結果として細胞内の反応を間接的に制御するとこととなる。有機物・脱窒除去でのORP制御は、操作物質として O_2 を供給し、最適の処理状態での基質一代謝産物系が示すORPに定値制御することである。ORP制御は、設定条件を精密に行うDO制御と比較して、最適ORPの範囲が広く運転管理が容易である。原水のORPはその中に含まれ基質の種類により異なるが、T-N除去率とORPの関係は原水の種類に関係なく同一の傾向を示した。また、有機物・窒素の同時除去におけるORP値は広い範囲で有機物酸化反応とは無関係であった。ORP制御では有機物酸化及び硝化に最低必要な酸素を自動的に供給するので、過剰の曝気を避けることができた。

キーワード

酸化還元電位 ORP制御 活性汚泥法 し尿・下水処理 有機物・窒素の同時除去

1. 緒 言

わが国においては生物脱窒技術はし尿処理において開発され、既に実用化されて久しい。一方、下水処理においても窒素を除去するために循環法や内性脱窒法や間欠曝気法などが試みられている。単一反応槽で有機物・窒素の同時除去を行う最適条件としてDO濃度が $0.0\text{mg}/\ell$ に近い領域であるが、この状態をDOを指標として制御することは操作上必ずしも適切であるとはいえない。有機物・窒素除去の各反応が酸化・還元反応であることに着目すれば、反応系を統一的にかつ適確に表すものの一つに酸化還元電位(以下ORP)がある。ORPを生物処理に適用した研究^{1, 2)}はかなりあるが、運転管理に関するものが多い。

本研究では、生物の行う酸化還元反応の制御の指標としてORPが有意であることを示し、し尿や下水などの有機物・窒素の同時除去に適用してその有効性を実験的に検討した。

2. 生物処理系の酸化還元電位

微生物の行う生化学反応の多くは細胞内で行われることが多い。細胞外で計測されるORPは摂取される物質及び排泄された代謝産物から構成される溶液系のORPを示していることになる。有機物及び窒素除去に関与する微生物群(有機物酸化菌、硝化菌、亜硝酸酸化菌、硝酸還元菌等)の主な基質一代謝産物系の標準酸化還元電位(Eh° 、 Eh° はpH 7における Eh° の値)をTable 1に示す。表中の値はそれぞれの酸化還元反応系を構成する各物質のGibbsの自由エネルギー用より算出した。

有機物酸化反応の基質及び代謝産物であるCO₂とのEh°は0mVよりはるかに負の電位を示す。例えば、グルコースについては-428mVである。硝化・脱窒反応について見ると、硝化菌の基質及び代謝物であるNH₄⁺-NO₂⁻系のEh°は340mV、亜硝酸酸化菌のNO₂⁻-NO₃⁻系は430mV、脱窒菌のN₂-NO₂⁻系は959mVである。以上のことから、これらの各生物反応系のORPは-316~959mVの範囲で示されることとなる。また、これらの微生物が共存する混合系では各系の示すORPの加重平均として示される。実際の生化学反応の多くは細胞膜内や細胞内膜で仕切られた小器官内の特殊な環境で進行するので、細胞外のORPを調節して細胞内の反応を直接制御することはできない。しかし、基質と代謝産物の系が示すORPを特定の値になるように生物反応に関与するある物質を操作することは、結果として細胞内の反応を間接的に制御することとなる。有機物・窒素除去においてORPを指標とする制御は、操作物質としてO₂を供給し、最適の処理状態での基質-代謝系の示すORPに制御することである。

Table 1 Oxidation reduction potentials

| Red. Ox. | Eh° (mV) | Eh°' (mV) |
|---|----------|-----------|
| N ₂ NO ₂ ⁻ | 1511 | 959 |
| N ₂ NO ₃ ⁻ | 1244 | 747 |
| NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻ | 844 | 430 |
| NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻ | 881 | 363 |
| NH ₄ ⁺ NO ₂ ⁻ | 893 | 340 |
| CH ₃ COOH CO ₂ | 98 | -316 |
| glucose CO ₂ | -14 | -428 |

Eh°' : Eh° at pH 7.

Table 2 Experimental conditions for activated sludge process

| Wastewater | MLSS (mg/ℓ) | Temp. (°C) | RT (h) | pH | ORP (mV) |
|----------------|----------------|---------------|-----------|---------|-------------|
| Art. nightsoil | 6000±1000 | 30 | 48 | 7.0~7.2 | 200~350 |
| Art. sewage | 4500±1000 | 17~25 | 5 | 7.0~7.2 | 200~430 |
| Sewage | 4500±1000 | 17~29 | 5 | 6.5~7.1 | 320~550 |

3. 実験装置及び実験方法

Art.: artificial

3. 1 活性汚泥処理装置及び運転条件

合成下水及び合成し尿の活性汚泥処理はベンチスケール、下水は下水処理場(宇部市)での小規模パイロットプラントにより行った。曝気槽の有効容積はベンチ実験で10ℓ、パイロットで285ℓとし、沈殿槽はそれぞれ10ℓ、165ℓとした。完全混合型の条件を満たすように曝気槽の攪拌は曝気と機械攪拌により行った。曝気槽にはORP、DO、pHの各センサーを挿入した。pH及び温度は所定の範囲に自動制御した。各活性汚泥処理の運転条件をTable 2に示す。

3. 2 供試原水

合成し尿はペプトン・肉エキスを、合成下水はスキムミルクをそれぞれ主成分とし、これに無機塩類を加えて調整した。パイロット実験では下水処理場の最初沈殿池より原水を導入した。

3. 3 ORPの計測制御

プローブとしてPt電極を用い、Ag-AgCl電極を参照電極としてORPを測定し、水素電極に対するORPに換算した。また、プローブ電極としてAu電極を検討したが、検出電位が不安定であった。

本実験ではORPは可能な範囲で変化させた。同じDO値を示しても、ORPは原水の種類によって異なった。合成下水では200mV以下、合成し尿では250mV以下で汚泥の膨化が著しく、このORP付近より低値での実験が困難であった。パイロット実験では常時粗大曝気による攪拌を行ったために、ORPを350mV以下に下げることができなかった。一方、設定可能なORPの上限は合成し尿:350mV、合成下水:430mV、下水:550mVであった。

4. 結果及び考察

4. 1 ORP制御による除去率

ORP制御におけるORPの設定値とBODの除去率の関係をFig. 1に示す。BODはいずれのORP値に対しても100%近い除去率を示している。CODもBODと同様な傾向を示した。これらの有機物除去率に関しては3.3で述べた実験可能な範囲内でORPの設定値による差異は認められなかった。

Fig. 2 に合成下水、合成し尿、下水の各T-N除去率とORPの関係を示す。原水の種類に関係なくORPの増加にともない除去率は低下した。基質成分に関係なくORPに対するT-N除去率の効果が同じであることは、T-N除去に関しては反応系内のORPが窒素系の酸化還元系に支配されていることを示す。400mV付近で傾きが変わっているのは、ORPが低いところでは硝化律速、高いところでは脱窒律速であり、400mV付近が遷移域であると思われる。

Fig. 3 に下水について各ORPに対する処理水中の形態別窒素の濃度を示す。Kj-NはいずれのORPに対しても低濃度でほぼ一定であり、有機物の分解はこのORP範囲では十分に進行している。NH₄⁺-NはORPとともに減少し500mV以上でほぼ消滅し、ORPが500mV以上であれば、硝化はほぼ完全に進行すると分かる。一方、NO₃⁻-NはORPの増加とともに増加し、バラツキがあるが500mV以上でほぼ一定となっている。T-Nは400mVで最小濃度となっている。ORPの増加は硝化を促進するが、逆に脱窒は抑制されるので、400mVにおいて硝化・脱窒が最もバランスよく進行しているものと思われる。

4. 2 ORP制御とDO制御の比較

Fig. 4に合成し尿にDO制御を適用したときのDOの設定値とT-N除去率の関係を示す。最適DOは0mg/lに極めて近い値である。ORP制御及びDO制御を差異を比較するために、Fig. 5にそれぞれの制御法におけるDO、ORP及びpHの挙動の一例を示す。ORP及びpHの挙動に差異はない。DOは、DO制御では設定値に固定されているのに対して、ORP制御ではDOがある上限の値から0値まで交互に変動している。DO制御ではDOを0に近い値に設定しても一貫して好気的環境であるのに対して、ORP制御では好気・嫌気環境が交互に繰り返されている（負荷及び曝気速度によって異なるが、本実験では1サイクルの周期は5~20分であった）。

ORP制御における好気・嫌気のサイクル中の反応槽内の窒素の挙動を調べるために、周期を拡大して1時間曝気-1時間停止を行って、DO、ORP及びNH₄⁺-NとNO₃⁻-Nの濃度の経時変化を調べた。Fig. 6にその結果を示す。曝気停止と同時にNO₃⁻-Nは減少しており、硝化が停止して脱窒が進行している。逆に曝気開始と同時にNO₃⁻-Nが増加しており、脱窒が停止して硝化が進行している。曝気停止中のNH₄⁺-Nの増加が示すように有機物の酸化（O₂呼吸あるいはNO₂呼吸）は曝気の有無によらず常時進行

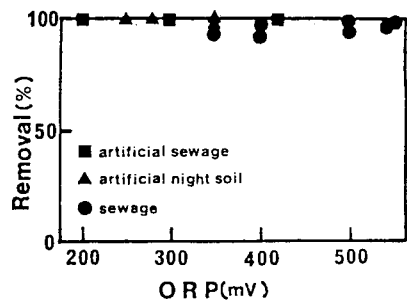


Fig. 1. BOD removal with ORP control.

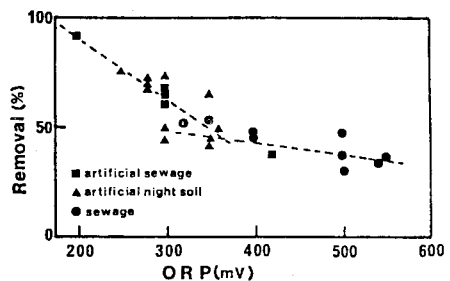


Fig. 2. T-N removal with ORP control.

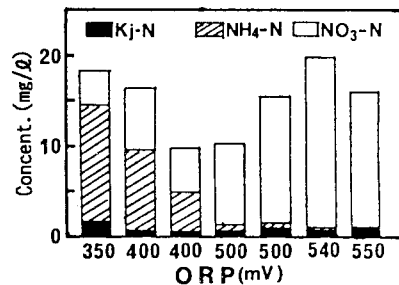


Fig. 3. Nitrogen in treated water of sewage with ORP control.

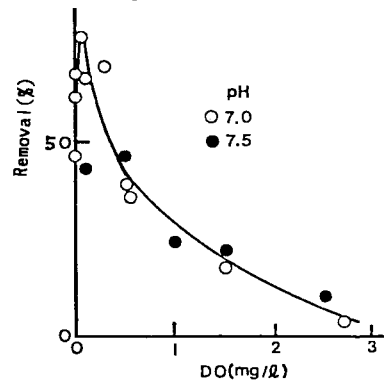


Fig. 4. T-N removal with DO control.

している。これは有機物系のORPはかなり低い領域 (Table 1) にあることから容易に理解できる。

完全混合型でのDO制御では硝化・脱窒が並列に進行するので、DOの最適範囲 (Fig. 4) は極めて限られている。一方、ORP制御では目的とする基質一代謝系 (目標とする処理成績) のORPになるように間欠曝気するため嫌気-好気を繰り返し、硝化・脱窒の直列反応を制御することになる。この並列反応の制御が容易であることは、ORPの最適範囲が広いこと (Fig. 2) から予想できる。

4. 3 ORP制御による曝気量と硝化・脱窒

曝気量と硝化・脱窒反応を調べるために合成下水によりORP制御の設定値を0~450mVの範囲で変化させて、各設定値における1日の積算曝気量から平均曝気量 (l/min) に換算した。

Fig. 7 は曝気量に対するKj-N及びT-Nの除去率の関係を示す。3.5 l/min以下では生成したNH₄⁺-N、NO₃⁻-Nは全て脱窒されており、硝化律速である。この曝気量以上では脱窒反応が抑制されている。この最適曝気量はORPを設定することにより自動的に決まり、最低必要な酸素を供給するので過剰の曝気を避けることができる。

5. 結論

酸化還元電位を指標として、間欠曝気を行う活性汚泥法を用いた有機物・窒素の除去を試みた結果、次のような結論が得られた。

- (1) 生物処理系でのORP制御は、最適処理状態での基質一代謝産物系の示すORP値になるように操作物質を供給して生化学反応を間接的に制御することである。
- (2) T-N除去率とORPの関係は原水の種類によらず同一の傾向を示した。
- (3) DO制御では硝化・脱窒の反応は並列に進行するので、DOを狭い最適範囲に精密に設定する必要がある。ORP制御では、これらの直列反応を制御するのでORPの最適範囲が広く運転管理が容易である。
- (4) ORP制御では最低必要な酸素を自動的に供給するので、過剰の曝気を避けることができる。

参考文献

- 1) 藤井政博、近藤三雄(1983)。ORP活性汚泥法による団地下水の処理、水処理技術、24、617-625。
- 2) 田中一彦、安江敏次、他(1982)。活性汚泥法にアンモニウムイオン含有排水硝化処理工程の計測管理法、水処理技術、23、591-597。

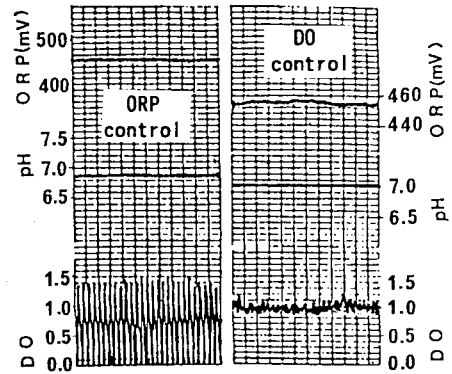


Fig. 5. Comparison of ORP and DO control.

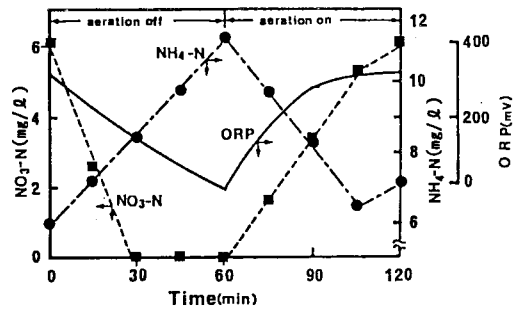


Fig. 6. Behavior of wastewater during a cycle of on-off aeration.

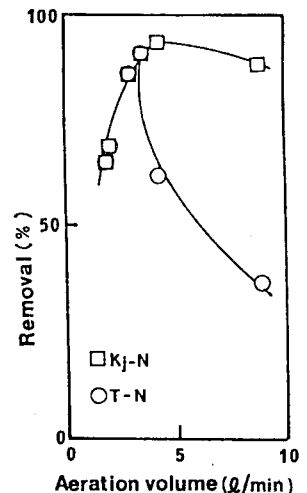


Fig. 7. Aeration volume and N-removal for artificial sewage.